

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 750 985

②1 N° d'enregistrement national : **96 08589**

⑤1 Int Cl⁶ : C 07 C 53/08, C 07 C 51/12, 69/14

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 10.07.96.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 16.01.98 Bulletin 98/03.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *PARDIES ACETIQUES — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : *PATOIS CARL, PERRON ROBERT et
THIEBAUT DANIEL.*

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : *CABINET BEAU DE LOMENIE.*

⑤4 **PROCEDE DE PREPARATION D'ACIDE ACETIQUE ET/OU D'ACETATE DE METHYLE PAR CARBONYLATION
EN PRESENCE D'IRIDIUM ET DE RHODIUM.**

⑤7 La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'acide acétique et/ou d'acétate de méthyle, en mettant en oeuvre une réaction de carbonylation du méthanol avec du monoxyde de carbone, en présence d'un système catalytique comprenant au moins un promoteur halogéné et au moins un complexe soluble de l'iridium et au moins un complexe soluble du rhodium, la réaction étant mise en oeuvre dans une installation comprenant une première zone de réaction, une seconde zone dans laquelle l'acide formé est séparé du mélange réactionnel par vaporisation partielle, une troisième zone dans laquelle la partie vaporisée, comprenant notamment l'acide produit, est traitée en vue de la purification dudit acide; la partie non vaporisée étant recyclée au réacteur.

Le procédé selon l'invention est caractérisé par le fait que la teneur en eau dans la fraction liquide de la seconde zone est d'au moins 0,5% en poids.

FR 2 750 985 - A1



**PROCEDE DE PREPARATION D'ACIDE ACETIQUE ET/OU D'ACETATE DE
METHYLE PAR CARBONYLATION EN PRESENCE D'IRIDIUM ET DE RHODIUM**

5 La présente invention concerne un procédé de préparation d'acide acétique, ou d'acétate de méthyle, par carbonylation, en phase liquide, de méthanol, en présence d'un catalyseur à base d'iridium et de rhodium.

Les procédés de carbonylation du méthanol, pour donner l'acide acétique, sont bien connus et font notamment l'objet d'une exploitation industrielle importante pour ce
10 qui concerne plus spécialement les réactions catalysées par le rhodium.

De tels procédés sont habituellement exploités dans des installations constituées d'une zone de réaction comprenant un réacteur sous pression, d'une zone de séparation de l'acide formé, du reste du mélange réactionnel ; la séparation étant réalisée par vaporisation partielle dudit mélange. La partie vaporisée, comprenant
15 notamment l'acide produit, est ensuite envoyée dans une zone de purification, constituée de plusieurs colonnes de distillation ; l'autre partie, comprenant plus particulièrement le système catalytique, reste sous forme liquide et est recyclée au réacteur.

Tout au long des études menées pour améliorer les procédés mettant en jeu le
20 rhodium, notamment en ce qui concerne la productivité, on a été confronté au problème de la stabilité du catalyseur dans le milieu réactionnel. La dernière génération de procédé catalysée par le rhodium, qui est très productive, consiste à mettre en oeuvre la réaction avec une faible teneur en eau, et une teneur élevée en iodures solubles afin de conserver le catalyseur sous une forme soluble dans le milieu réactionnel.

25 En ce qui concerne la préparation d'acide acétique par catalyse mixte iridium / rhodium, la demande de brevet européen EP 618 183 décrit un nouveau procédé dans lequel on maintient une composition particulière du mélange réactionnel. On a remarqué que contrairement à l'enseignement de l'art antérieur, le rhodium était stable alors que les teneurs en eau mises en jeu dans la réaction étaient faibles et que la réaction était
30 mise en oeuvre, en outre, sans les iodures solubles stabilisant le rhodium ou bien à des teneurs considérablement plus faibles que celles connues.

La mise en oeuvre industrielle de ce type de procédé peut cependant poser quelques difficultés, principalement dans la zone de vaporisation partielle du mélange réactionnel, car les conditions sont encore plus défavorables pour la stabilité du
35 rhodium. En effet, outre les faibles teneurs en eau et en iodures solubles, voire l'absence de ces agents stabilisants, la concentration en monoxyde de carbone dissous dans le milieu réactionnel diminue de manière très importante lors de cette étape. Or il est à noter que si le monoxyde de carbone est l'un des réactifs, il représente aussi l'un

des ligands possibles des métaux engagés dans la réaction. Par conséquent, la stabilité du catalyseur métallique peut être diminuée dans cette zone du procédé.

L'objet de la présente invention se propose de remédier à ce problème de manière simple et efficace.

5 Ainsi, la présente invention a pour objet un procédé de préparation d'acide acétique et/ou d'acétate de méthyle, en mettant en oeuvre une réaction de carbonylation de méthanol avec du monoxyde de carbone, en présence d'un système catalytique comprenant au moins un promoteur halogéné et au moins un complexe soluble de l'iridium et au moins un complexe soluble du rhodium, la réaction étant mise
10 en oeuvre dans une installation comprenant une première zone de réaction, une seconde zone dans laquelle l'acide formé est séparé du mélange réactionnel par vaporisation partielle, une troisième zone dans laquelle la partie vaporisée, comprenant notamment l'acide produit, est traitée en vue de la purification dudit acide ; la partie non vaporisée étant recyclée au réacteur, procédé caractérisé en ce que la teneur en eau
15 dans la fraction liquide de la seconde zone est d'au moins 0,5 % en poids.

On a en effet trouvé que des teneurs en eau de cet ordre de grandeur étaient essentielles pour maintenir sous forme soluble le catalyseur qui se trouve dans la fraction non vaporisée du mélange réactionnel.

20 Mais d'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description qui va suivre.

Ainsi que cela a été indiqué auparavant, la réaction mise en jeu consiste à effectuer une carbonylation de méthanol, en présence d'un système catalytique comprenant au moins un promoteur halogéné et au moins un complexe de l'iridium et au moins un complexe de rhodium. Il est à noter que l'invention peut être mise en oeuvre
25 avec un complexe mixte des deux métaux.

Le rapport atomique du rhodium à l'iridium peut varier dans de larges limites. Ainsi, il peut être compris entre 0,01 et 99.

Généralement, la concentration totale en métal catalytique dans le milieu réactionnel est comprise entre 0,1 et 100 mmol/l, de préférence entre 1 et 25 mmol/l.

30 Pour ce qui a trait aux divers éléments constitutifs du mélange réactionnel, catalyseur compris, on pourra se référer à la demande de brevet européen EP 618 183.

Néanmoins, le mélange réactionnel comprend de l'eau dans une teneur inférieure à 14 %, de préférence inférieure ou égale à 10% en poids du mélange réactionnel.

35 En outre, le méthanol est présent dans une teneur inférieure ou égale à 40 % en poids, rapporté au poids total du mélange réactionnel et, de préférence inférieure ou égale à 30 %.

Le mélange réactionnel comprend par ailleurs de l'acétate de méthyle à une teneur de préférence inférieure ou égale à 40 % en poids, rapporté au poids total du mélange réactionnel et, de préférence inférieure ou égale à 30 %.

5 Le mélange réactionnel comprend aussi un promoteur halogéné, qui correspond de manière avantageuse à un iodure d'alkyle, ledit alkyle étant de préférence l'iodure de méthyle. Sa teneur est inférieure ou égale à 20 %, exprimé par rapport à la même référence, de préférence inférieure ou égale à 15 %.

Par ailleurs, selon une première variante, la réaction de carbonylation peut être mise en oeuvre en l'absence de sels solubles d'iodures.

10 Selon une seconde variante, la réaction de carbonylation est mise en oeuvre avec une teneur en sels solubles d'iodures inférieure ou égale à 5 % en poids, rapporté au poids total dudit mélange. De préférence, cette teneur est comprise entre 0 et 2 %.

Il est rappelé ici que les sels solubles sont choisis parmi les composés classiques organiques ou minéraux et plus particulièrement parmi les iodures de métaux alcalins ou
15 alcalino-terreux.

Enfin, et de manière avantageuse, l'acide produit est employé comme solvant de la réaction, bien que d'autres solvants puissent être utilisés.

L'autre réactif nécessaire à l'obtention d'acide acétique est le monoxyde de carbone. Celui-ci peut être utilisé sous forme pure ou diluée dans des gaz tels que
20 l'hydrogène, le méthane, le dioxyde de carbone ou tout autre type de gaz comme par exemple l'azote. De préférence, on utilise un monoxyde de carbone pur à au moins 98 % en volume.

La pression partielle en monoxyde de carbone varie habituellement entre 1 et 50 bar absolus de préférence entre 5 et 20 bar absolus.

25 Habituellement la réaction de carbonylation est réalisée à une température comprise entre 150 et 250 °C.

La pression totale est généralement comprise entre 5 et 200 bar absolus et, de préférence, entre 5 et 100 bar absolus.

Selon une caractéristique essentielle de l'invention, la teneur en eau dans la zone
30 de vaporisation partielle du mélange est d'au moins 0,5 % en poids de la fraction liquide. Elle est plus particulièrement comprise entre 1 et 10 % en poids de la fraction liquide.

Les teneurs en promoteur halogéné et en acétate de méthyle varient dans de larges limites, qui dépendent de la composition du mélange réactionnel avant la vaporisation, de même que des conditions de vaporisation.

35 Cependant, selon un mode de réalisation particulier, la teneur en promoteur halogéné est inférieure ou égale à 10 % en poids de la fraction liquide.

La teneur en acétate de méthyle est plus particulièrement inférieure ou égale à 40% par rapport à la même référence.

REVENDICATION

- 5 Procédé de préparation d'acide acétique et/ou d'acétate de méthyle, mettant en oeuvre une réaction de carbonylation d'un alcool correspondant avec du monoxyde de carbone, en présence d'un système catalytique comprenant au moins un promoteur halogéné et au moins un complexe soluble de l'iridium et au moins un complexe soluble du rhodium, la réaction étant mise en oeuvre dans une installation comprenant une première zone
- 10 de réaction, une seconde zone dans laquelle l'acide formé est séparé du mélange réactionnel par vaporisation partielle, une troisième zone dans laquelle la partie vaporisée, comprenant notamment l'acide produit, est traitée en vue de la purification dudit acide ; la partie non vaporisée étant recyclée au réacteur, procédé caractérisé en ce que la teneur en eau dans la fraction liquide de la seconde zone est d'au moins
- 15 0,5 % en poids.

